(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 18. April 2002 (18.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/30199 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 47/06, 47/16, 43/38 // (A01N 47/06, 61:00) (A01N 43/38, 61:00) (A01N 47/16, 61:00)
- (21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/11126

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. September 2001 (26.09.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität: 100 49 804.3 9. Oktober 2000 (09.10.2000)
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 23, 40789 Monheim (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ACTIVE INGREDIENT COMBINATIONS WITH INSECTICIDAL, FUNGICIDAL AND ACARICIDAL PROPERTIES

(54) Bezeichnung: WIRKSTOFFKOMBINATIONEN MIT INSEKTIZIDEN, FUNGIZIDEN UND AKARIZIDEN EIGEN-SCHAFTEN

(57) Abstract: The novel active ingredient combinations consisting of identified cyclic ketoenoles and active ingredients (1) to (55) listed in the description exhibit excellent insecticidal, fungicidal and acaricidal properties.

(57) Zusammenfassung: Die neuen Wirkstoffkombinationen aus bestimmten cyclischen Ketoenolen und den in der Beschreibung aufgeführten Wirkstoffe (1) bis (55) besitzen sehr gute insektizide, fungizide und akarizide Eigenschaften.



BEST AVAILABLE COPY

15

30

Wirkstoffkombinationen mit insektiziden, fungiziden und akariziden Eigenschaften

- Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die aus bekannten cyclischen Ketoenole einerseits und weiteren bekannten fungiziden Wirkstoffen andererseits bestehen und sehr gut zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, Spinnenmilben und Insekten geeignet sind.
- Es ist bereits bekannt, dass bestimmte cyclische Ketoenole herbizide, insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.
 - Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077).
- Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-42073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456063, EP-A-521334, EP-A-596298, EP-A-613884, EP-A-613885, WO 94/01997, WO 95/26954, WO 95/20572, EP-A-0668267, WO 96/25395, WO 96/35664, WO 97/01535, WO 97/02243, WO 97/36868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869 und WO 99/55673).
 - Ferner ist schon bekannt, dass zahlreiche Azol-Derivate, aromatische Carbonsäure-Derivate, Morpholin-Verbindungen und andere Heterocyclen zur Bekämpfung von Pilzen eingesetzt werden können (vgl. K.H. Büchel "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung" Seiten 87, 136, 141 und 146 bis 153, Georg Thieme Verlag, Stuttgart

-2-

1977). Die Wirkung der betreffenden Stoffe ist aber bei niedrigen Aufwandmengen nicht immer befriedigend.

Es wurde nun gefunden, dass Verbindungen der Formel (I)

5

in welcher

für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano steht, X

10

W, Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano stehen,

15

für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, A Alkoxyalkyl, gesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist,

В

für Wasserstoff oder Alkyl steht,

20

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

25

für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe D Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind,

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

5 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

steht,

10 worin

15

20

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,
- 25 R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

- R³ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen und
- 10 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen gegebenenfalls substituierten Ring stehen und

(A) Azolen,

bevorzugt

20

(Fluquinconazol) bekannt aus EP-A-183 458

(Tebuconazol)

bekannt aus EP-A-040 345

5 und/oder

$$(3) \qquad \begin{array}{c} H_3C \\ H_3C \\ \end{array} \\ CH_3 \\ N \\ N \end{array}$$

(Bitertanol)

bekannt aus DE-A-2 324 010

10 und/oder

(4)
$$H_3C$$
 CH_3
 N
 N
 CI

(Triadimenol)

bekannt aus DE-A-2 324 010

WO 02/30199 PCT/EP01/11126

-6-

(5)
$$H_3C$$
 N N CI

(Triadimefon)

bekannt aus DE-A-2 201 063

5 und/oder

(Difenoconazol)

bekannt aus EP-A-112 284

10

15

und/oder

(Flusilazol)

bekannt aus EP-A-068 813

WO 02/30199 PCT/EP01/11126

-7-

(Prochloraz)

bekannt aus DE-A-2 429 523

5 und/oder

(Penconazol)

bekannt aus DE-A-2 735 872

10

15

und/oder

 $\hbox{2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-mercapto-1,2,4-tri-1,2,4-$

azol-1-yl)-propan-2-ol

bekannt aus EP-A-793 657

(B) Methoxyacrylaten (Strobinen)

bevorzugt

(Kresoxim-methyl)

bekannt aus EP-A-253 213

und/oder

(12)
$$H_3C$$
 CH

10

5

(Azoxystrobin)

bekannt aus EP-A-382 375

und/oder

(13)
$$O$$
 CH_3
 CF
 CH_3
 CF

15

(Trifloxystrobin)

bekannt aus EP-A-460 575

und/oder

(Picoxystrobin)

bekannt aus EP-A-278 595

5

und/oder

3-{1-[4-(2-Chlorphenoxy)-5-fluorpyrimid-6-yloxy-phenyl]-1-methoximino-methyl}-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin

10

bekannt aus EP-A-882 043

und/oder

15

BAS 500F

bekannt aus BCPC-Conf.-Pests Diss (2000) (Vol.) 2, 541-548

und/oder

(C) Dithiocarbamaten,

5

bevorzugt

(Maneb)

bekannt aus US 2,504,404

10

und/oder

(17)
$$\begin{bmatrix} S & CH_3 & H_3 & S \\ S & Zn \end{bmatrix}$$

(Propineb)

bekannt aus BE-A-611 960

15

und/oder

(18) $[-SCSNHCH_2CH_2NHCSSMn-]_x(Zn)_y$,

20

(Mancozeb)

bekannt aus DE-A-1 234 704

und/oder

25

(D) Halogenalkylsulfenamiden und -imiden,

5

10

bevorzugt

(Captan)

bekannt aus US 2,553,770

und/oder

Folpet (Phaltan)

bekannt aus US 2,533,770

und/oder

15 (Dichlofluanid)

bekannt aus DE-A-1 193 498

(Tolylfluanid)

bekannt aus DE-A-1 193 498

5 und/oder

(E) N-Phenylaminoheterocyclen,

bevorzugt

10

(Famoxadon)

bekannt aus EP-A-393 911

und/oder

15

(Fenamidon)

bekannt aus EP-A-629 616

und/oder

(F) Phenethylamiden,

5

bevorzugt

(25)
$$H_3C$$
 CH_3 CH_3

(Carpropamid)

bekannt aus EP-A-341 475

10

und/oder

(Iprovalicarb)

bekannt aus DE-A-4 026 966

15

(G) N-3,5-dichlorphenylheterocyclen,

bevorzugt

5

(Procymidon)

bekannt aus DE-A-2 012 656

und/oder

10

Vinclozolin (Ronilan)

bekannt aus DE-A-2 207 576

und/oder

15

Iprodion (Rovral)

bekannt aus DE-A-2 149 923

(H) Pyrimidinen,

bevorzugt

5

(Cyprodinil)

bekannt aus EP-A-310 550

und/oder

10

(Pyrimethanil)

bekannt aus DD-A-151 404

und/oder

15

(Mepanipyrim)

bekannt aus EP-A-270 111

und/oder

(I) Sulfonamiden,

5 bevorzugt

(Cyamidazosulfamid)

bekannt aus EP-A-298 196

10 und/oder

(34)

(1-(3,5-Dimethylisoxazol-4-sulfonyl)-2-chlor-6,6-difluor-[1,3]-dioxolo-[4,5]-benzimidazol)

bekannt aus EP-A-844 998

15 und/oder

(J) weiteren Verbindungen, wie

- 17 -

$$(35) \qquad H_3C \qquad CH_3 \qquad O \qquad CH_3 \qquad CH_3$$

(Spiroxamin)

bekannt aus DE-A-3 735 555

5 und/oder

(Chlorothalonil)

bekannt aus US 3,290,353

10 und/oder

(37)
$$H_{2}^{\text{NH}_{2}^{+}} + H_{2}^{\text{NH}_{2}^{-}} (CH_{2})_{8}^{\text{NH}_{2}^{-}} + C - NH_{2} \cdot 3 \text{ CH}_{3}CO_{2}^{-}$$

(Iminoctadin-triacetat)

bekannt aus EP-A-155 509

und/oder

20

15

(Fludioxonil)

bekannt aus EP-A-206 999

5 und/oder

Acibenzolar-S-methyl (Bion)

bekannt aus EP-A-313 512

10 und/oder

(40)
$$H_3C-O$$
 $O-CH_3$

(Dimethomorph)

bekannt aus EP-A-219 756

$$(41) \qquad H_3C \qquad O \qquad N \qquad N \qquad N \qquad CH_3$$

(Cymoxanil)

bekannt aus DE-A-2 312 956

5 und/oder

$$(42) \qquad \left(\begin{array}{c} O \\ H_3C \\ O \\ H \end{array}\right)_3^{AI}$$

(Fosetyl-Al)

bekannt aus DE-A-2 456 627

10 und/oder

(Pencycuron)

bekannt aus DE-A-2 732 257

15 und/oder

(Fenhexamid)

bekannt aus EP-A-339 418

5

10

15

und/oder

(Zoxamid)

bekannt aus EP-A-604 019

und/oder

(Carbendazim)

bekannt aus US 3,010,968

und/oder

(Rabcid)

bekannt aus JP 5 755 844

(Coratop)

bekannt aus US 3,917,838

5 und/oder

Chinomethionat (Morestan)

bekannt aus DE-A-1 100 372

10 und/oder

(50)
$$F_3C$$
 NO_2 CI O_2N CF_3

(Fluazinam)

bekannt aus EP-A-031 257

15 und/oder

(Metalaxyl-M)

bekannt aus WO 96/01559

(Metalaxyl)

bekannt aus DE-A-2 515 091

5 und/oder

(53) Schwefel

und/oder

10

(54) Kupfer

und/oder

15

20

SYP-L 190

bekannt aus BCPC-Conf.-Pests Dis. (2000); Vol. 2), 549-556

sehr gute fungizide, insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen.

5

15

30

Überraschenderweise ist die insektizide, fungizide und akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination wesentlich höher als die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe. Es liegt ein nicht vorhersehbarer echter synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten neben mindestens einem Wirkstoff der Formel (I) mindestens einen Wirkstoff der Verbindungen 1 bis 55.

- Bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend Verbindungen der Formel (I), in welcher die Reste die folgende Bedeutung haben:
 - W steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Brom oder Fluor,

X steht bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Fluor, Chlor oder Brom,

- Y und Z stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl,

 Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl,
 - A steht bevorzugt für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl,
- 25 B steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
 - A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für gesättigtes C₃-C₆-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist,

- D steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl,
- A und D stehen gemeinsam bevorzugt für gegebenenfalls durch Methyl substituiertes

 C₃-C₄-Alkandiyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Schwefel ersetzt ist,
 - G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

10

in welchen

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- 15
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes

 C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio
 C₁-C₄-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₂
 Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,
- für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl,

 C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl,

steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl,

> für gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl oder

- für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,
- steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,
- steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkylthio oder
 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
- 25 R⁵ steht bevorzugt für C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Thioalkyl,
 - R⁶ steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl,
- 30 R⁷ steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl,

R⁶ und R⁷ stehen zusammen bevorzugt für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

5

- W steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Chlor, Brom oder Methoxy,
- X steht besonders bevorzugt für Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl,

 Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl,
 - Y und Z stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Trifluormethyl oder Methoxy,
- 15 A steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
 - B steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy substituiert ist,
- 25 D steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, Allyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
 - A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Methyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl,

30

G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

5

- für Sauerstoff oder Schwefel steht, M
- \mathbb{R}^1 steht besonders bevorzugt für C1-C8-Alkyl, C2-C4-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethylthiomethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

10

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

15

- für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl,
- R^2 steht besonders bevorzugt für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Methoxyethyl,

Ethoxyethyl oder für Phenyl oder Benzyl,

20

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl oder zusammen für einen C5-Alkylenrest, in welchem die C3-Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

W

steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl,

25

- X steht ganz besonders bevorzugt für Chlor, Brom oder Methyl,
- Y und Z stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl,

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy substituiert ist,

5

- D steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff,
- G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

10

in welchen

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15

R¹ steht ganz besonders bevorzugt für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethylmethylthio, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder

20

- für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Trifluor-methyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,
- für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl,

25

R² steht ganz besonders bevorzugt für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Phenyl oder Benzyl,

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Methyl,
Ethyl oder zusammen für einen C₅-Alkylenrest, in welchen die C₃-Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

Insbesondere bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend Verbindungen der Formel (I)

$$R \xrightarrow{H} O \times 3 \times 3 \times 4 \times 2 \times 10^{-3}$$

Beispiel-	W	X	Y	Z	R	G	Fp.°C
Nr.			1				
I-1	H	Br	5-CH ₃	Н	OCH ₃	CO-i-C ₃ H ₇	122
I-2	Н	Br	5-CH ₃	H	OCH ₃	CO ₂ -C ₂ H ₅	140 - 142
I-3	Н	CH ₃	5-CH ₃	H	OCH ₃	Н	> 220
I-4	H	CH ₃	5-CH ₃	H	OCH ₃	CO ₂ -C ₂ H ₅	128
I-5	CH ₃	CH ₃	3-Br	H	OCH ₃	H	> 220
I-6	CH ₃	CH ₃	3-Cl	Н	OCH ₃	Н	219
I-7	Н	Br	4-CH ₃	5-CH ₃	OCH ₃	CO-i-C ₃ H ₇	217
I-8	Н	CH ₃	4-C1	5-CH ₃	OCH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	162
I-9	Н	CH ₃	4-CH ₃	5-CH ₃	ОСН3	co-N_0	Öl
I-10	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	OCH ₃	H	>220
I-11	H	CH ₃	5-CH ₃	H	OC ₂ H ₅	CO-N O	ÖI
I-12	CH ₃	CH ₃	3-Br	H	OC ₂ H ₅	CO-i-C ₃ H ₇	212 - 214
I-13	Н	CH ₃	4-CH ₃	5-CH ₃	OC ₂ H ₅	CO-n-Pr	134

10

Beispiel-	W	X	Y	Z	R	G	Fp.°C
Nr.							
I-14	H	CH ₃	4-CH ₃	5-CH ₃	OC ₂ H ₅	CO-i-Pr	108
I-15	Н	CH ₃	4-CH ₃	5-CH ₃	OC ₂ H ₅	CO-c-Pr	163

und mindestens einen Wirkstoff der Verbindungen 1 bis 55.

Die Wirkstoffkombinationen können darüber hinaus auch weitere fungizid, akarizid oder insektizid wirksame Zumischkomponenten enthalten.

Wenn die Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders deutlich. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Kombinationen Wirkstoffe der Formel (I) und den Mischpartner in den in der nachfolgenden Tabelle angegeben bevorzugten und besonders bevorzugten Mischungsverhältnissen:

* die Mischungsverhältnisse basieren auf Gewichtsverhältnissen. Das Verhältnis ist zu verstehen als Wirkstoff der Formel (I):Mischpartner

Mischpartner	bevorzugtes Mi- schungsverhältnis	besonders bevor- zugtes Mischungs- verhältnis
Fluquinconazol	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Tebuconazol	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Bitertanol	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Triadimenol	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Triadimefon	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Difenoconazol	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Flusilazol	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Prochloraz	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5

WO 02/30199

Mischpartner	bevorzugtes Mi- schungsverhältnis	besonders bevor- zugtes Mischungs- verhältnis
Penconazol	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
2-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-	50:1 bis 1:10	20:1 bis 1:5
(5-mercapto-1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol		
Kresoximmethyl	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Azoxystrobin	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Trifloxystrobin	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Picoxystrobin	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
3-{1-[4-<2-Chlorphenoxy>-5-fluorpyrimid-6-	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
yloxy)-phenyl]-1-(methoximino)-methyl}-5,6-		
dihydro-1,4,2-dioxazin		
Maneb	1:1 bis 1:50	1:5 bis 1:20
Propineb	1:1 bis 1:50	1:5 bis 1:20
Mancozeb	1:1 bis 1:50	1:5 bis 1:20
Captan	5:1 bis 1:50	1:1 bis 1:20
Folpet (Phaltan)	1:1 bis 1:50	1:5 bis 1:20
Dichlofluanid	1:1 bis 1:50	1:1 bis 1:20
Tolylfluanid	1:1 bis 1:50	1:1 bis 1:20
Famoxadon	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Fenamidon	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Carpropamid	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Iprovalicarb	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Procymidon	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Vinclozolin	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Iprodion	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Cyprodinil	5:1 bis 1:20	1:1 bis 1:10
Cyamidazosulfamid	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
1-(3,5-Dimethylisoxazol-4-sulfonyl)-2-chlor-	50:1 bis 1:10	20:1 bis 1:5
6,6-difluor-[1,3]-dioxolo-[4,5f]benzimidazol		
Pyrimethanil	5:1 bis 1:20	1:1 bis 1:10

Mischpartner	bevorzugtes Mi- schungsverhältnis	besonders bevor- zugtes Mischungs-
	schungsverhaums	verhältnis
Mepanipyrim	5:1 bis 1:20	1:1 bis 1:10
Spiroxamin	10:1 bis 1:20	5:1 bis 1:10
Chlorothalonil	1:1 bis 1:50	1:5 bis 1:20
Iminoctadien-triacetat	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Fludioxonil	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Acibenzolar-S-methyl (Bion)	50:1 bis 1:50	20:1 bis 1:10
Dimetomorph	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Cymoxanil	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Fosetyl-Al	10:1 bis 1:50	1:1 bis 1:10
Pencycuron	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Fenhexamid	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Zoxamid	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Carbendazim	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Rabcid	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Coratop	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Chinomethionat	5:1 bis 1:50	1:1 bis 1:20
Fluazinam	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Metalaxyl-M	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Schwefel	20:1 bis 1:20	10:1 bis 1:10
Kupfer	20:1 bis 1:20	10:1 bis 1:10
SYP-L 190	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
BAS 500F	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae; Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans; Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;

Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;
Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder Pseudoperonospora cubensis;
Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;

- 20 Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae;
 Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;
 Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;
 Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;
 Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;
- Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

 Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

 Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
- 30 Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotiorum;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

5 Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;

Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

10 Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffkombinationen in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

25

30 .

15

20

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffkombinationen vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein,

WO 02/30199

5

10

die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

15 Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie Alternaria tenuis,

Aspergillus, wie Aspergillus niger,

Chaetomium, wie Chaetomium globosum,

Coniophora, wie Coniophora puetana,

20 Lentinus, wie Lentinus tigrinus,

Penicillium, wie Penicillium glaucum,

Polyporus, wie Polyporus versicolor,

Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,

Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,

25 Trichoderma, wie Trichoderma viride,

Escherichia, wie Escherichia coli,

Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,

Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffkombinationen können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überWO 02/30199 PCT/EP01/11126

5

10

15

20

25

30

führt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate.

WO 02/30199

5

20

25

30

- 37 -

PCT/EP01/11126

Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff

im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

5

20

25

Die zum Schutz technischer Materialien verwendeten Mittel enthalten die Wirkstoffe im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 95 Gewichts-%, bevorzugt von 10 bis 75 Gewichts-%.

Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen richten sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gewichts-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gewichts-% bezogen auf das zu schützende Material.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, der Tiergesundheit, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

30 Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

15

20

25

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

5 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni,

15

20

Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp.,

10 Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp.,

Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..

Die Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel,

WO 02/30199 PCT/EP01/11126

- 41 -

Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoffimprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.
- Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.
- 20 Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

25

30

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkyl-

WO 02/30199

5

20

25

30

PCT/EP01/11126

sulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in

- 42 -

Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt,

Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirk-

stoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in handelsüblichen Formu-

lierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in

Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien,

Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen

oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäu-

reester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenyl-

harnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit

Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können ferner beim Einsatz als

Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen For-

mulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen.

Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

15

20

25

10

5

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp.,

Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp.. Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia

Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp.,

WO 02/30199 PCT/EP01/11126

- 44 -

Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Metasowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

20

10

15

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

25

10

15

20

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feedthrough-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffkombinationen als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

25 Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

10

20

25

30

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

WO 02/30199

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

5

10

15

20

25

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

- Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.
- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von

aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

15

10

15

20

30

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organischchemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

15

10

5

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

20

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzink-

Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat,

ethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluor-folpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie

Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

25

10

15

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-

Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

5

15

20

25

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wäßrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wäßriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

17

Die Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat,

Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

15 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp...

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

25 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus

30 granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

20

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättehen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gelund Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckehen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Erfindungsgemäß können alle Planzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der

WO 02/30199 PCT/EP01/11126

durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft, Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhiozome, Ableger und Samen.

5

10

15

20

30

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wir-

10

15

20

25

30

kungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders WO 02/30199 PCT/EP01/11126

- 57 -

hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

20

5

10

15

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Mischungen.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Insektiziden, Fungiziden und Akariziden immer dann vor, wenn die Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.

25

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann (vgl. Colby, S.R., "Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds 15, Seiten 20-22, 1967) wie folgt berechnet werden:

5 Wenn

15

- X den Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes A in einer Konzentration von m ppm,
- 10 Y den Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Konzentration von n ppm,
 - E den erwarteten Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes A und B in einer Konzentration von <u>m</u> und <u>n</u> ppm bedeutet,

dann ist
$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

Ist die tatsächliche insektizide fungizide und akarizide Wirkung größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muss der tatsächlich beobachtete Wirkungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Wirkungsgrad (E).

WO 02/30199 PCT/EP01/11126

- 59 -

Beispiel A

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten - Behandlung transgener Pflanzen

5 Testinsekt: Diabrotica balteata - Larven im Boden

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und läßt diese bei 20°C stehen.

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

WO 02/30199 PCT/EP01/11126

- 60 -

Beispiel B

10

Heliothis virescens - Test - Behandlung transgener Pflanzen

5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe Heliothis virescens besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

Patentansprüche

1. Mittel, enthaltend Mischungen aus Verbindungen der Formel (I)

5

in welcher

X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano steht,

10

W, Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano stehen,

15

für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Α Alkyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist,

20

für Wasserstoff oder Alkyl steht, \mathbf{B}

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

25

 \mathbf{D} für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes Cycloalkyl steht, in

15

25

welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind,

- A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,
 - G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

10

O

R¹ (b),

M

R² (c),

SO₂ R³ (d),

R⁵ (e),

Steht,

worin

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- 20 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 - R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

WO 02/30199 PCT/EP01/11126

Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht, \mathbb{R}^2 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gege-5 benenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht, R^3 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, 10 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder 15 Phenylthio stehen und R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes 20 Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen gegebenenfalls substituierten Ring stehen 25 und mindestens eine der nachfolgenden Verbindungen Fluquinconazol Tebuconazol Bitertanol Triadimenol

Triadimefon

.; 1

Difenoconazol

Flusilazol

Prochloraz

Penconazol

 $\hbox{$2$-(1-Chlor-cyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(5-mercapto-phen$

1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol

Kresoximmethyl

Azoxystrobin

Trifloxystrobin

Picoxystrobin

3-{1-[4-<2-Chlorphenoxy>-5-fluorpyrimid-6-yloxy)-phenyl]-

1-(methoximino)-methyl}-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin

Maneb

Propineb

Mancozeb

Captan

Folpet (Phaltan)

Dichlofluanid

Tolylfluanid

Famoxadon

Fenamidon

Carpropamid

Iprovalicarb

Procymidon

Vinclozolin

Iprodion

Cyprodinil

Cyamidazosulfamid

1-(3,5-Dimethylisoxazol-4-sulfonyl)-2-chlor-6,6-difluor-

[1,3]-dioxolo-[4,5f]benzimidazol

Pyrimethanil

Mepanipyrim

Spiroxamin

Chlorothalonil

Iminoctadien-triacetat

Fludioxonil

Acibenzolar-S-methyl (Bion)

Dimetomorph

Cymoxanil

Fosetyl-Al

Pencycuron

Fenhexamid

Zoxamid

Carbendazim

Rabcid

Coratop

Chinomethionat

Fluazinam

Metalaxyl-M

Metalaxyl

Schwefel

Kupfer

SYP-L 190

BAS 500F

- 2. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Verbindungen der Formel (I) in welcher
- W für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Brom oder Fluor steht,
 - X für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Fluor, Chlor oder Brom steht,

20

- Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl stehen,
- A für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl steht,
 - B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes

 C₃-C₆-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch

 Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist,
- D für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl steht,
 - A und D gemeinsam für gegebenenfalls durch Methyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Schwefel ersetzt ist,
 - G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

25 steht,

in welchen

E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₁₀ -Alkyl,
C ₂ -C ₁₀ -Alkenyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₁ -C ₄ -alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkylthio-C ₁ -C ₄ -
alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C ₁ -C ₄ -Alkyl oder
C ₁ -C ₂ -Alkoxy substituiertes C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl,
für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C ₁ -C ₄ -Al-
kyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituier-
tes Phenyl,
für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Py-
ridyl oder Thienyl steht,
für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes
C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, C ₂ -C ₁₀ -Alkenyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₂ -C ₄ -alkyl,
für gegebenenfalls durch Methyl oder Methoxy substituiertes C ₅ -C ₆ -
Cycloalkyl oder
für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro,
C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy
substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C ₁ -C ₄ -Alkyl oder für ge-
gebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy,
Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes
Phenyl steht,

10

15

- R⁴ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,
 - R^5 für C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Thioalkyl steht,
 - R⁶ für C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl steht,
 - R^7 für C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl steht,
 - R⁶ und R⁷ zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- 20 3. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Verbindungen der Formel (I) in welcher
 - W für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Chlor, Brom oder Methoxy steht,
- X für Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl steht,
 - Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Trifluormethyl oder Methoxy stehen,
- 30 A für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

- B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₆
 Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl,
 Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy substituiert ist,
- D für Wasserstoff, für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl,

 Allyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,
 - A und D gemeinsam für gegebenenfalls durch Methyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl stehen,
- 15 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

steht,

20

30

in welchen

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

25 R¹ für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethylthiomethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

20

25

30

für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl steht,

- 5 R² für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl oder für Phenyl oder Benzyl steht,
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder zusammen für einen C₅-Alkylenrest stehen, in welchem die C₃-Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.
 - 4. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Verbindungen der Formel (I) in welcher
 - W für Wasserstoff oder Methyl steht,
 - X für Chlor, Brom oder Methyl steht,
 - Y und Z unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl stehen,
 - A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₆Cycloalkyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch
 Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy substituiert ist,
 - D für Wasserstoff steht,
 - G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

steht,

in welchen

5

10

15

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethylmethylthio, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl steht,

R² für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Phenyl oder Benzyl steht,

20 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder zusammen für einen C₅-Alkylenrest stehen, in welchen die C₃-Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

5. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Verbindungen der Formel (I)

$$R \xrightarrow{H} O X \xrightarrow{3} Y \xrightarrow{4} Z \qquad (I)$$

25

in welcher

W, X, Y, Z, R und G die in der Tabelle angegebenen Bedeutungen haben.

w	X	Y	z	R	G
Н	Br	5-CH ₃	Н	OCH ₃	CO-i-C ₃ H ₇
H	Br	5-CH ₃	Н	осн ₃	CO ₂ -C ₂ H ₅
н	CH ₃	5-CH ₃	H	ОСН3	Н
Н	CH ₃	5-CH ₃	Н	OCH ₃	CO ₂ -C ₂ H ₅
СН3	CH ₃	3-Br	Н	осн ₃	Н
CH ₃	CH ₃	3-CI	Н	осн3	Н
H	Br	4-CH ₃	5-CH ₃	OCH ₃	CO-i-C ₃ H ₇
H	CH ₃	4-C1	5-CH ₃	OCH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅
Н	CH ₃	4-CH ₃	5-CH ₃	OCH ₃	CO-N_O
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	OCH ₃	Н
Н	CH ₃	5-CH ₃	H	OC ₂ H ₅	CO-N_O
CH ₃	CH ₃	3-Br	Н	OC ₂ H ₅	CO-i-C ₃ H ₇
Н	CH ₃	4-CH ₃	5-CH ₃	OC ₂ H ₅	CO-n-Pr
H	CH ₃	4-CH ₃	5-CH ₃	OC ₂ H ₅	CO-i-Pr
H	CH ₃	4-CH ₃	5-CH ₃	OC ₂ H ₅	CO-c-Pr

- 6. Verwendung von Mischungen, wie in Anspruch 1 definiert, zur Bekämpfung von Pilzen, Spinnenmilben und Insekten.
 - 7. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, Spinnmilben und Insekten, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen, wie in Anspruch 1 definiert, auf Pilzen, Spinnmilben, Insekten und/oder deren Lebensraum einwirken lässt.

5

8. Verfahren zur Herstellung fungizider, insektizider und akarizider Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen, wie in Anspruch 1 definiert, mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tional Application No PCT/EP 01/11126

			
A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N47/06 A01N47/16 A01N43/ (A01N43/38,A01N61:00),(A01N47/16,	/38 //(A01N47/06,A01N6 ,A01N61:00)	51:00),
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classif	ication and IPC	
	SEARCHED		
IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification sys	ation symbols)	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that	t such documents are included in the fields se	arched
Electronic d	ata base consulted during the International search (name of data t	base and, where practical, search terms used)
WPI Da	ta, EPO-Internal, PAJ, BIOSIS		
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the r	relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 504 057 A (FISCHER REINER 2 April 1996 (1996-04-02) cited in the application column 1, line 30 - line 67 column 2, line 1 - line 37 column 60, line 50 - line 67	ET AL)	1-8
Y	column 60, Time 30 - Time 67 column 61, line 1 - line 32 tables 1-7 examples A-F claims 1-20		1-8
		-/	
	•		
<u> </u>	ner documents are listed in the continuation of box C.	Y Patent family members are listed	in annex.
	legories of cited documents :	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with	rnational filing date
consid	int defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance locument but published on or after the international	cited to understand the principle or the invention	eory underlying the
filing d		"X" document of particular relevance; the c cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do	be considered to
which diation	is cited to establish the publication date of another nor other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevance; the c cannot be considered to involve an inv	laimed invention ventive step when the
other n	neans ant published prior to the international filling date but	document is combined with one or mo ments, such combination being obvious in the art.	is to a person skilled
	an the priority date claimed	"&" document member of the same patent	
	7 February 2002	05/03/2002	
	nailing address of the ISA	Authorized officer	
i	European Patent Office, P.B. 5818 Palentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (-31-70) 340-3016	Nopper-Jaunky, A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tional Application No
PCT/EP 01/11126

		PC1/EP 01/11126
C.(Continua	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 462 913 A (FISCHER REINER ET AL) 31 October 1995 (1995-10-31) cited in the application column 1, line 30 - line 67 column 2, line 1 - line 24 tables 1-3	1-8
Y	column 40, line 47 - line 67 column 41, line 1 - line 25 examples A-E claims 1-6	1-8
X	US 5 567 671 A (BRETSCHNEIDER THOMAS DR ET AL) 22 October 1996 (1996-10-22) cited in the application column 1, line 31 - line 65 column 2, line 1 - line 46	1-8
Υ ·	column 96, line 3 - line 60 tables 1-7 claims 1-20	1-8
Y	US 5 622 917 A (FISCHER REINER ET AL) 22 April 1997 (1997-04-22) column 1, line 30 - line 65 column 2, line 1 - line 37 tables 1-12 examples A-G claims 1-13	1-8
Υ	DE 195 43 864 A (BAYER AG) 14 August 1996 (1996-08-14) page 2, line 47 page 3, line 1 - line 67 page 4, line 1 - line 3 page 57, line 25 - line 29	1-8
	·	
i		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

stional Application No
PCT/EP 01/11126

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5504057	A	02-04-1996	DE AU BR CN DE EP ES HU JP US ZA	4306259 A1 5521494 A 9400754 A 1095063 A 59409789 D1 0613884 A2 2157933 T3 70878 A2 6271537 A 5602078 A 9401366 A	08-09-1994 08-09-1994 01-11-1994 16-11-1994 26-07-2001 07-09-1994 01-09-2001 28-11-1995 27-09-1994 11-02-1997 20-09-1994
US 5462913	A	31-10-1995	DE AU AU AU BR CA CN CN DE EP JP MX US ZA	4326909 A1 675616 B2 2028595 A 666040 B2 4754093 A 9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B 59310257 D1 0596298 A2 6263731 A 9306450 A1 5677449 A 9307988 A	05-05-1994 06-02-1997 10-08-1995 25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998 14-02-2002 11-05-1994 20-09-1994 30-06-1994 14-10-1997 03-08-1994
US 5567671	А	22-10-1996	DE BR DE EP JP	4306257 A1 9400755 A 59409865 D1 0613885 A2 6256307 A	08-09-1994 01-11-1994 25-10-2001 07-09-1994 13-09-1994
US 5622917	A	22-04-1997	DE AU BR CA CN DE EP ES JP US ZA	4431730 A1 1157095 A 9500475 A 2141923 A1 1110680 A 59501802 D1 0668267 A1 2114238 T3 7252222 A 5847211 A 9501006 A	10-08-1995 17-08-1995 27-02-1996 10-08-1995 25-10-1995 14-05-1998 23-08-1995 16-05-1998 03-10-1995 08-12-1998 11-10-1995
DE 19543864	A	14-08-1996	DE AU BR CN WO EP HU JP ZA	19543864 A1 4715896 A 9606956 A 1173866 A 9625395 A1 0809629 A1 9800031 A2 11500114 T 9601107 A	14-08-1996 04-09-1996 28-10-1997 18-02-1998 22-08-1996 03-12-1997 28-05-1998 06-01-1999 28-08-1996

itionales Aktenzeichen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT PCT/EP 01/11126 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A01N47/06 A01N47/16 A01N43/38 //(A01N47/06,A01N61:00), (A01N43/38, A01N61:00), (A01N47/16, A01N61:00) Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A01N Recherchierte aber nicht zum Mindestprütstoff gehörende Veröffentlichungen, sowelt diese unter die recherchlerten Gebiete fallen Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, EPO-Internal, PAJ, BIOSIS C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. X US 5 504 057 A (FISCHER REINER ET AL) 1-8 2. April 1996 (1996-04-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 30 - Zeile 67 Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 37 Spalte 60, Zeile 50 - Zeile 67 Spalte 61, Zeile 1 - Zeile 32 γ 1-8 Tabellen 1-7 Beispiele A-F Ansprüche 1-20 Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentfamille Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *E* ätteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiteihaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden "Y soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend befrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (me ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmendedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 27. Februar 2002 05/03/2002 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bedlensteter

Nopper-Jaunky, A

Europäisches Patenlamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tak (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tionales Aktenzeichen
PCT/EP 01/11126

	1072	01/11126
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kalegorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 462 913 A (FISCHER REINER ET AL) 31. Oktober 1995 (1995-10-31) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 30 - Zeile 67 Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 24 Tabellen 1-3 Spalte 40, Zeile 47 - Zeile 67 Spalte 41, Zeile 1 - Zeile 25	1-8
	Beispiele A-E Ansprüche 1-6	
X	US 5 567 671 A (BRETSCHNEIDER THOMAS DR ET AL) 22. Oktober 1996 (1996-10-22) in der Anmeldung erwähnt	1-8 .
Y	Spalte 1, Zeile 31 - Zeile 65 Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 46 Spalte 96, Zeile 3 - Zeile 60 Tabellen 1-7 Ansprüche 1-20	1-8
Y	US 5 622 917 A (FISCHER REINER ET AL) 22. April 1997 (1997-04-22) Spalte 1, Zeile 30 - Zeile 65 Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 37 Tabellen 1-12 Beispiele A-G Ansprüche 1-13	1-8
Y	DE 195 43 864 A (BAYER AG) 14. August 1996 (1996-08-14) Seite 2, Zeile 47 Seite 3, Zeile 1 - Zeile 67 Seite 4, Zeile 1 - Zeile 3 Seite 57, Zeile 25 - Zeile 29	1-8
,		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

ionales Aklenzelchen
PCT/EP 01/11126

02-04-1996 31-10-1995	DE AU BR CN DE HU JP S A AU AU BR CN DE CN DE EP	4306259 A1 5521494 A 9400754 A 1095063 A 59409789 D1 0613884 A2 2157933 T3 70878 A2 6271537 A 5602078 A 9401366 A 4326909 A1 675616 B2 2028595 A 666040 B2 4754093 A 9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B 59310257 D1	08-09-1994 08-09-1994 01-11-1994 16-11-1994 26-07-2001 07-09-1994 01-09-2001 28-11-1995 27-09-1994 11-02-1997 20-09-1994 05-05-1994 06-02-1997 10-08-1995 25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 19-08-1998
 31–10–1995	BR CN DE ES USA DE AU AU BR CN CN DE EP	9400754 A 1095063 A 59409789 D1 0613884 A2 2157933 T3 70878 A2 6271537 A 5602078 A 9401366 A 4326909 A1 675616 B2 2028595 A 666040 B2 4754093 A 9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B	01-11-1994 16-11-1994 26-07-2001 07-09-1994 01-09-2001 28-11-1995 27-09-1994 11-02-1997 20-09-1994 05-05-1994 06-02-1997 10-08-1995 25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
	CN DE ES HU JP US A A A A A B C C C C C C C C C C C C C C	1095063 A 59409789 D1 0613884 A2 2157933 T3 70878 A2 6271537 A 5602078 A 9401366 A 4326909 A1 675616 B2 2028595 A 666040 B2 4754093 A 9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B	16-11-1994 26-07-2001 07-09-1994 01-09-2001 28-11-1995 27-09-1994 11-02-1997 20-09-1994 05-05-1994 06-02-1997 10-08-1995 25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
 31-10-1995	DE EP ES HU JP US ZA AU AU AU BR CN CN DE EP	59409789 D1 0613884 A2 2157933 T3 70878 A2 6271537 A 5602078 A 9401366 A 4326909 A1 675616 B2 2028595 A 666040 B2 4754093 A 9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B	26-07-2001 07-09-1994 01-09-2001 28-11-1995 27-09-1994 11-02-1997 20-09-1994 05-05-1994 06-02-1997 10-08-1995 25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
 31-10-1995	EP ES HU JP US ZA AU AU AU BR CN CN DE EP	0613884 A2 2157933 T3 70878 A2 6271537 A 5602078 A 9401366 A 	07-09-1994 01-09-2001 28-11-1995 27-09-1994 11-02-1997 20-09-1994 05-05-1994 06-02-1997 10-08-1995 25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
	ES HU JP US ZA AU AU AU BR CN CN DE EP	2157933 T3 70878 A2 6271537 A 5602078 A 9401366 A 	01-09-2001 28-11-1995 27-09-1994 11-02-1997 20-09-1994 05-05-1994 06-02-1997 10-08-1995 25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
	HU JP US ZA AU AU AU BR CN CN DE EP	70878 A2 6271537 A 5602078 A 9401366 A 4326909 A1 675616 B2 2028595 A 666040 B2 4754093 A 9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B	28-11-1995 27-09-1994 11-02-1997 20-09-1994 05-05-1994 06-02-1997 10-08-1995 25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
31-10-1995	JP US ZA AU AU AU BR CA CN CN DE EP	6271537 A 5602078 A 9401366 A 4326909 A1 675616 B2 2028595 A 666040 B2 4754093 A 9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B	27-09-1994 11-02-1997 20-09-1994 05-05-1994 06-02-1997 10-08-1995 25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
31-10-1995	US ZA DE AU AU AU BR CA CN CN DE EP	5602078 A 9401366 A 4326909 A1 675616 B2 2028595 A 666040 B2 4754093 A 9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B	11-02-1997 20-09-1994 05-05-1994 06-02-1997 10-08-1995 25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1998
31-10-1995	ZA DE AU AU AU BR CA CN CN DE EP	9401366 A 4326909 A1 675616 B2 2028595 A 666040 B2 4754093 A 9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B	20-09-1994 05-05-1994 06-02-1997 10-08-1995 25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
31-10-1995	DE AU AU AU BR CA CN CN DE EP	4326909 A1 675616 B2 2028595 A 666040 B2 4754093 A 9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B	05-05-1994 06-02-1997 10-08-1995 25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
31-10-1995	AU AU AU BR CA CN DE EP	675616 B2 2028595 A 666040 B2 4754093 A 9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B	06-02-1997 10-08-1995 25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
	AU AU BR CA CN DE EP	2028595 A 666040 B2 4754093 A 9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B	10-08-1995 25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
	AU BR CA CN DE EP	666040 B2 4754093 A 9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B	25-01-1996 12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
	AU BR CA CN CN DE EP	4754093 A 9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B	12-05-1994 10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
	BR CA CN CN DE EP	9304387 A 2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B	10-05-1994 29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
	CA CN CN DE EP	2109161 A1 1086213 A ,B 1190650 A ,B	29-04-1994 04-05-1994 19-08-1998
	CN CN DE EP	1086213 A ,B 1190650 A ,B	04-05-1994 19-08-1998
	CN De ep	1190650 A ,B	19-08-1998
	DE Ep		
	EP	59310257 D1	4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4
			14-02-2002
		0596298 A2	11-05-1994
	JP	6263731 A	20-09-1994
	MX	9306450 A1	30-06-1994
			14-10-1997
	ZA	9307988 A	03-08-1994
22-10-1996	DE	4306257 A1	08-09-1994
			01-11-1994
			25-10-2001
			07-09-1994
	JP	6256307 A	13-09-1994
22-04-1997	DE	4431730 A1	10-08-1995
			17-08-1995
			27-02-1996
			10-08-1995
			25-10-1995
			14-05-1998
	EP		23-08-1995
			16-05-1998
			03-10-1995
			08-12-1998
	ZA	9501006 A	11-10-1995
14-08-1996	DE	19543864 A1	14-08-1996
		4715896 A	04-09-1996
•	BR		28-10-1997
		1173866 A	18-02-1998
	MO		22-08-1996
	EΡ	0809629 A1	03-12-1997
		9800031 A2	28-05-1998
	JP		06-01-1999
	ZA	9601107 A	28-08-1996
	22-04-1997	BR DE EP JP 22-04-1997 DE AU BR CA CN DE EP ES JP US ZA 14-08-1996 DE AU BR CN WO EP HU	ZA 9307988 A 22-10-1996 DE 4306257 A1 BR 9400755 A DE 59409865 D1 EP 0613885 A2 JP 6256307 A 22-04-1997 DE 4431730 A1 AU 1157095 A BR 9500475 A CA 2141923 A1 CN 1110680 A DE 59501802 D1 EP 0668267 A1 ES 2114238 T3 JP 7252222 A US 5847211 A ZA 9501006 A 14-08-1996 DE 19543864 A1 AU 4715896 A BR 9606956 A CN 1173866 A WO 9625395 A1 EP 0809629 A1 HU 9800031 A2 JP 11500114 T

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.